

Patent Number:

JP11302394

Publication date:

1999-11-02

Inventor(s):

SAKAI NAOKO; FUNAKI ATSUSHI; TAKAKURA TERUO

Applicant(s):

ASAHI GLASS CO LTD

Requested Patent:

∏ JP11302394

Application Number: JP19980106694 19980416

Priority Number(s):

IPC Classification: C08J3/28; C08F214/24; C08F214/26

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject molding product having a high modulus, capable of being formed by a melt process, and not flowing even if the molding product is heated to a temperature not less than the melting point by molding a fluorine- containing polymer containing specific units in specified proportions, and irradiating the obtained molding product with ultraviolet rays. SOLUTION: This molding product of a crosslinked fluorine-containing polymer is obtained by molding a fluorine-containing polymer comprising (A) 70-99.9 mol.% unit of the formula (CF2 -CFX) (X is fluorine or chlorine), (B) 0.1-20 mol.% unit of the formula (CF2 -CFOR Y) (R is a divalent fluorine-substituted organic group; Y is a carboxylic acid or a carboxylic acid derivative), and (C) 0 or <=10 mol.% unit of the formula (CF2 -CFZ) (Z is a monovalent fluorine- substituted organic group), and irradiating the obtained molding product with ultraviolet rays having 200-450 nm wave length at a temperature from 100 deg.C to the melting temperature of the fluorine-containing polymer for 1-60 min. The fluorine-containing polymer before the crosslinking preferably has 0.01-100 melt flow rate.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302394

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

CEW

(51) Int.CL<sup>a</sup>

識別配号 CEW

FΙ

C08J 3/28

C08F 214/24

C08F 214/24 214/26

C08J 3/28

214/26

// (C08F 214/24

216:14)

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特顯平10-106694

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

(22)出顧日

平成10年(1998) 4月16日

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 酒井 直子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 船木 萬

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 高倉 輝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

## (54) 【発明の名称】 架橋含フッ素重合体の成形体及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】弾性率が高く、融点以上の温度に加熱しても流 動しない架橋含フッ素重合体の成形体及びその製造方法 の提供。

【解决手段】CF, =CFO(CF,), COOCH, /パーフルオロ (プロビルビニルエーテル) /テトラフ ルオロエチレン系共重合体(モル組成比0.1~20/ 0~10/70~99.9) に紫外線を照射して架橋含 フッ紫重合体の成形体を製造する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1) - (CF, -CFX) - [ただし Xはフッ素原子又は塩素原子である]で表される単位が 70~99. 9モル%、式(2) - (CF, -CFOR ′Y)- [ただしR′は2価のフッ素置換有機基、Yは カルボン酸基又はカルボン酸誘導体基である] で表され る単位が0.1~20モル%、及び式(3)~(CF, -CF2) - [ただしZは1価のフッ素置換有機基であ る]で表される単位[ただし、式(2)で表される単位 を除く」が0又は10モル%以下の割合である含フッ素 10 重合体を成形し、その成形体に紫外線を照射して得られ る架橋含フッ素重合体の成形体。

【請求項2】100℃以上かつ含フッ素重合体の融点以 下の温度で、1~60分間紫外線を照射して得られる請 求項1記載の架橋含フッ素重合体の成形体。

【請求項3】波長が200~450nmの紫外線を照射 して得られる請求項1又は2記載の架橋含ソッ素重合体 の成形体。

【請求項4】式(1)-(CF, -CFX)-[ただし Xはフッ索原子又は塩素原子である]で表される単位が 20 70~99. 9モル%、式(2) - (CF, -CFOR 「Y) - [ただしR」は2価のファ素置換有機基、Yは カルボン酸基又はカルボン酸誘導体基である]で表され る単位が0.1~20モル%、及び式(3)~(CF, -CFZ) - [ただしZは1価のフッ素置換有機基であ る]で表される単位[ただし、式(2)で表される単位 を除く]が0又は10モル%以下の割合である含フッ素 重合体を成形し、その成形体に紫外線を照射することを 特徴とする架橋含フッ素重合体の成形体の製造方法。

【請求項5】100℃以上かつ含フッ素重合体の融点以 30 下の温度で、1~60分間紫外線を照射する請求項4記 載の製造方法。

【請求項6】波長が200~450nmの紫外線を照射 する請求項4又は5記載の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は架橋含フッ素重合体 の成形体及びその製造方法に関する。

## [0002]

【従来の技術】フッ素樹脂はその優れた耐熱性、耐薬品 40 性、表面特性により、様々な分野で利用されているが、 その欠点として弾性率の低いことが挙げられる。またポ リテトラフルオロエチレン (以下、PTFEという) 以 外のフッ素樹脂は融点以上の温度に加熱すると流動して 形が保てないことも欠点として挙げられる。PTFEは 融点以上の温度に加熱しても流動しないが、逆に溶融成 形できない火点がある。そのため、弾性率が高く、溶融 成形ができて、しかも融点以上の温度に加熱しても流動 しないフッ素樹脂の開発が望まれていた。

とによりこれらの要求物性を満たすことが考えられ、い ままでに様々な架橋方法が提案されている。例えば、特 開昭61-155410ではフッ素樹脂にトリアリルシ アヌレートなどの架橋剤を添加して電子線架橋を行って いる。しかしこの方法で得られた樹脂は架橋剤の存在に より耐薬品性、耐熱性が劣る。また特開昭63-686 04やUSP4204927ではフッ素樹脂に光反応基 を付加し光架橋を行っている。しかしこれらの方法でも 得られた樹脂は耐薬品性、耐熱性に劣る。

【0004】これらの問題を解決すべく、特開平3-2 34753では、式(1)-(CF, -CFX)-[た だしXはフッ素原子又は塩素原子である]で表される単 位が70~99. 9モル%、式(2)-(CF, -CF OR'Y) - [ただしR'は2価のフッ素置換有機基、 Yはカルボン酸基又はカルボン酸誘導体基である〕で表 される単位が0.1~20モル%、及び式(3)-(C F<sub>1</sub> - C F Z ) - [ただし Z は 1 価のフッ素置換有機基 である] で表される単位 [ただし、式(2) で表される 単位を除く]が0又は10モル%以下の割合である含フ ッ素重合体を成形し、それを200℃以上含フッ素重合 体の融点以下の温度で熱処理する方法が開示されてい る。しかしこの熱処理架橋では処理時間が長い欠点があ る.

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、弾性率が高、 く、溶融成形ができて、しかも融点以上の温度に加熱し ても流動しない架橋含ファ素重合体の成形体及びその製 造方法を提供する。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題を解 決すべくなされたものであり、式(1)-(CF,-C FX) - [ただしXはソッ素原子又は塩素原子である] で表される単位が70~99.9モル%、式(2)-(CF, -CFOR'Y) - [ただしR'は2価のフッ 素置換有機基、Yはカルボン酸基又はカルボン酸誘導体 基である」で表される単位が0.1~20モル%、及び 式(3)-(CF, -CFZ)-[ただしZは1価のフ ッ素置換有機基である]で表される単位[ただし、式 (2)で表される単位を除く]が0又は10モル%以下 の割合である含フッ素重合体を成形し、その成形体に紫 外線を照射して得られる架橋含フッ素重合体の成形体を 提供する。また、上記の架橋含フッ素重合体の成形体の 製造方法を提供する。

【0007】本発明において用いる含フッ累共重合体 は、式(1) - (CF, -CFX) - [ただしXはフゥ 素原子又は塩素原子である]で表される単位が70~9 9. 9モル%、式(2) - (CF, -CFOR'Y) -[ただしR'は2価のフッ素置換有機基、Yはカルボン 酸基又はカルボン酸誘導体基である〕で表される単位が 【0003】フッ素樹脂を成形後、成形体を架橋すると 50 0.1~20モル%、式(3)-(CF,-CF乙)-

[ただしZは1価のフッ素置換有機基である]で表され る単位[ただし、式(2)で表される単位を除く]が0 又は10モル%以下である含フッ素重合体である。

【0008】この含フッ素重合体において、式(1)の Xはフッ素原子であるものの方が耐熱性、耐薬品性など の面からより好ましい。含フッ素重合体中に式(1)で 表される単位が1種含まれていてもよく、2種含まれて いてもよい。

【0009】式(2) におけるR' は2価のフッ素置換 有機基であり、置換フゥ素原子の数が1個以上であれば 10 れる単位を存在させる場合は、好ましくは0.1~10 よく、完全フッ素化された2価のフッ素置換有機基がよ り好ましい。また、R'は炭素原子のみにより、又は炭 素原子と酸素原子により鎖が形成された2価のファ素圏 換有機基が好ましい。

【0010】その具体例としては、パーフルオロアルキ レン基又はエーテル結合を含むパーフルオロアルキレン 基が挙げられる。R'の鎖を構成する炭素数は、1~1 5、特に1~10の範囲が好ましい。R'は、直鎖の樽 造が好ましいが、分岐の構造であってもよい。分岐の構 造である場合には、分岐部分の炭素数が1~3程度の短 20 鎖であるものが好ましい。

【0011】R'の具体例としては、例えば、- (CF  $_{i}$ ), -, - (CF<sub>1</sub>), -, - (CF<sub>2</sub>), -, - $(CF_1)_1 - (CF_2)_2 - (CF_2)_3 - (CF_2)_4 = (CF_2)_4 - (CF_2)_4 = (CF_2)_4 - (CF_2)_4 = (CF_2)_4$ F, ) O (CF, ), -, CF, CF (CF, ) OCF , CF (CF, ) O (CF, ), -, - (CF, CF,  $O)_{i} - (CF_{i})_{i} - (CF_{i})_{i} CF_{i}$ , CF, CF (CF, ) CF, -などが挙げられる。式 (2)で表される単位は、1種のみ含まれていてもよ く、2種以上含まれていてもよい。

【0012】式(2)におけるYは、カルボン酸基又は カルボン酸誘導体基である。具体的には-COOA(A は水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3 のフルオロアルキル基、アルカリ金属、アンモニウム、 又は置換アンモニウム)又は-COB(Bはフッ素原子 又は塩素原子)が例示される。Yとして好ましいもの は、-COOCH, である。本発明では、含フッ素重合 体が上配Yで表される基を有するため、後述の方法によ り架橋含フッ素重合体を製造できる。

(1)で表される単位70~99.9モル%、式(2) で表される単位を0.1~20モル%の割合で含有す る。式(2)で表される単位が少なすぎると後述の方法 により処理しても架橋含フッ索重合体を得にくい。ま た、多すぎると含フッ素重合体の融点が低下し、高温で の機械特性が劣る、などの欠点が生じる。

【0014】また、本発明の方法における含ソッ素重合 体は、上述の式(1)で表される単位及び式(2)で表 される単位のみから構成されるものであってもよいし、

ッ衆置換有機基である〕で表される単位であってかつ式 (2)で表される単位以外の単位(以下、単に「式

(3)で表される単位」という)を含むものであっても よい。

【0015】式(3)で表される単位は、溶融成形性の 向上、紫外線照射後の架橋含フッ素重合体の耐衝撃性、 強靭性などの物性向上などに寄与する。ただし、式

(3)で表される単位を過剰に含むと弾性率が低くな る。したがって、との物性付与のために式(3)で表さ モル%、特に好ましくは0.1~5モル%存在させる。 この場合、式(3)で表される単位を、1種のみ存在さ せてもよく、2種以上存在させてもよい。

【0016】なお、含フッ素重合体が式(1)で表され る単位と式(2)で表される単位とのみから構成される ものである場合には、含フッ素重合体は式(1)で表さ れる単位を80~99.9モル%、式(2)で表される 単位を0.1~20モル%の割合で含有するものが好ま

【0017】式(3)における乙は、パーフルオロアル キル基又はパーフルオロアルコキシ基であることが耐熱 性、耐薬品性などの面で好ましい。特に、含フッ素重合 体及び架橋含フッ素重合体の物性の点から、Zは炭素数 1~10のものが好ましい。

【0018】また、この含フッ素重合体は、式(1') CF、=CFX [Xは前述と同じ]で表される単量体 (以下、単量体(1')という)、式(2')CF, = CFOR'Y[R'、Yは前述と同じ]で表される単量 体(以下、単量体(2))という)及び必要により式 30 (3') CF<sub>2</sub> = CF Z [ Zは前述と同じ] で表される 単量体であって単量体(2')以外の単量体(以下、単 重体(3))という)を重合開始源の存在下に共重合す ることによって得られる。重合開始源としては、電離性 放射線や、有機パーオキシド系重合開始剤、酸化還元系 重合開始剤などの重合開始剤などが採用される。

【0019】 ここで重合開始剤としてはラジカル重合開 始剤が好ましく、例えばピス (フルオロアシル) パーオ キシド類、ピス (クロロフルオロアシル) パーオキシド 類、ジアルキルパーオキシジカーボネート類、ジアシル 【0013】本発明の方法における含フゥ素重合体は式 40 パーオキシド類、パーオキシエステル類、過硫酸塩類な どが挙げられる。

> 【0020】重合媒体としては、溶液重合では、ヒドロ クロロフルオロカーボン類、ヒドロフルオロカーボン 類、パーフルオロカーボン類、t-ブタノール、などが 挙げられ、懸濁重合、乳化重合では水又は水と溶媒との 混合媒体が用いられる。重合温度は0~100℃、重合 圧力は0.5~30 kg/cm<sup>2</sup> Gの範囲から選択でき

【0021】重合反応は、例えば撹拌機付きオートクレ 式(3) - (CF, -CFZ) - [ただしZは1価のフ 50 ープに重合媒体と単量体(2')、及び必要により単量

体(3)、分子量調節剤をまず仕込み、必要量の単量 体(1) を圧入し、重合開始剤を加えて重合を開始す る。重合の進行とともに圧力が低下するので、圧力の低 下を補うように単量体(1')を追加圧入し、目的量の 重合体が生成するまで重合を続ける。重合終了後は未反 応モノマーを放出後、重合体を洗浄、乾燥する。

【0022】得られた重合体は、重合体の融点以上の温 度に加熱することにより溶融成形できる。なお、含フッ 紫重合体の融点は約300℃である。含フッ素重合体を 成形し、続いて成形体に紫外線を照射することにより架 10 橋剤の添加なしに重合体を架橋でき、弾性率が高く、融 点以上でも流動しない架橋含フッ素重合体の成形体が得 られる。成形における含フッ素重合体の溶融成形温度 は、340~400℃の範囲が選定される。被覆基材に 架橋前の粉末状の重合体を粉体塗装した後、塗装面に紫 外線を照射する方法なども可能である。

【0023】本発明において、架橋前の含ソッ素重合体 はメルトフローレートが0.01~100のものが好ま しい。メルトフローレートとは含フッ素重合体の融点以 上の温度で測定される押出速度 (g/分) である。メル 20 トフローレートが極めて小さい、すなわち超高分子量の ものは成形性が極めて低下し、成形材料として適さなく なり、また、メルトフローレートが極めて大きい、すな わち、低分子量のものは機械的強度が著しく低下し好ま しくない。

【0024】含フッ素重合体の融点はセイコー電子製分 析機(DSC)を用いて測定した。含フッ素重合体の融 点は約300℃であり、紫外線照射によって融点はわず かに数℃上昇するだけである。

【0025】本発明は、上述の含フッ素重合体に紫外線 30 を照射することが重要である。紫外線照射処理を行うと とにより架橋含ソッ素重合体が得られる。紫外線照射は 所望の形状に成形した後に行う。

【0026】紫外線の波長は200~450nmである ことが好ましいが、この範囲以外の波長を含んでもよ い。短波長すぎると含フッ素重合体の低分子量化が激し くなる。より好ましくは300 n m以上である。また、 波長が長波長すぎると架橋反応は遅くなり、また含フッ 紫重合体の発熱が激しく、成形体の形状を保つことが困 難である。

【0027】紫外線照射時における含フッ素重合体の温 度は、室温から含フッ素重合体の融点までの範囲であ る。温度が低いと架橋反応が遅いため、100℃以上か つ含フッ素重合体の融点以下で行うことが好ましい。融 点以上では成形体の形状維持が困難になる。紫外線照射 に要する時間は成形体の形状 (特に厚さ) や照射時の温 度などに大きく左右されるが1~60分間が好ましく、 例えば100μm厚のフィルムを200℃で処理する場 合には、約5分間である。また、紫外線照射は窒素ガス などの不活性ガス中で行ってもよいし、空気中で行って 50 nmの紫外線を200℃の雰囲気下で5分間照射した。

もよい。作業性の面から空気中で行うことが好ましい。 [0028]

【実施例】含フッ素重合体のメルトフローレート、融 点、組成を以下の方法により測定した。

[メルトフローレート] メルトインデクサーを用い、含 フッ素重合体を内径9.5mmのシリンダに入れ、38 0℃で5分間保持した後、その温度で5kgのピストン 荷重下に内径2.1mm、長さ8.0mmのオリフィス を通して押出し、このときの押出速度(g/分)をメル トフローレートとした。

[融点] セイコー電子製分析機 (DSC) を用い、試料 10mgをアルミニウムパンに入れ、室温より毎分10 \*Cで昇温し、融解吸熱ビーク温度を融点とした。

【0029】[組成]含フッ素重合体の約30μm厚の 成形フィルムの赤外吸収スペクトルを測定し以下のよう に求めた。(CF, =CFO(CF, ), COOCH, に基づく重合単位) / (テトラフルオロエチレン(以 下、TFEという)に基づく重合単位)は2370cm -1における吸収量の値に対する1800cm-1における 吸収量に1.28を掛けた値との比(重量比)をモル比 に換算し、(パーフルオロ(プロピルピニルエーテル) に基づく重合単位) / (TFEに基づく重合単位) につ いては2370 cm-1における吸収量の値に対する98 5 c m<sup>-1</sup>における吸収量に0.95を掛けた値との比 (重量比)をモル比に換算して求めた。

【0030】 [例1 (実施例)] 1 リットルの重合槽に 水を470g、パーフルオロヘキサンを290g、メタ ノールを19g、CF、=CFO(CF,),COOC H, を10.5g、パーフルオロ (プロピルピニルエー テル)を23g仕込み、槽内の温度を50℃とした後に TFEを仕込んで槽内の圧力を13kg/cm'Gとし た。重合開始剤としてビス (パーンルオロブチリル) パ ーオキシドの0.25%パーフルオロヘキサン溶液を添 加して重合を開始させた。圧力が一定になるようにTF Eを仕込んだ。重合開始剤溶液は、重合速度が重合中は ば一定になるように連続的に仕込み、合計6.5cc仕 込んだ。重合開始5時間後、後仕込みのTFEの合計が 120gになった時点で重合を終了した後、得られたス ラリーを分離、乾燥し123gの白色の重合体を得た。 【0031】得られた重合体は、(CF, = CFO(C F、), COOCH, に基づく重合単位) / (パーフル オロ (プロピルビニルエーテル) に基づく重合単位) / (TFEに基づく重合単位) = 0. 4/1. 1/98. 5 (モル%)の割合の組成で、メルトフローレートは 2. 5 g/分で、融点は300℃であった。

【0032】との重合体を340℃に加熱した圧縮プレ スで100μm厚のフィルムに成形した。フィルムの2 00°Cにおける弾性率は0.5×10°dyn/cm² であった。次に、このフィルムに波長が230~450

特開平11-302394

8

照射後の200℃における弾性率は1.1×10° dy n/cm²であり、紫外線照射後のメルトフローレートは0g/分であった。なお、照射後のフィルムの融点は310℃以下であった。

【0033】 [例2(比較例)] CF, = CFO(CF,), COOCH, を用いず、パーフルオロ(プロビルビニルエーテル)を35g仕込んだ以外は例1と同様にして重合を行った。得られた重合体は、(パーフルオロ(プロビルビニルエーテル)に基づく重合単位)/(TFEに基づく重合単位)=1.3/98.7(モル%)\*10

\*の割合の組成で、メルトフローレートは2.1g/分であり、100μm厚のフィルムの200℃における弾性率は0.7×10°dyn/cm²であり、融点は309℃であった。例1と同様に紫外線を照射したが、メルトフローレート、弾性率、融点に変化はなかった。 【0034】

【発明の効果】本発明の方法により、弾性率が高く、融 点以上の温度に加熱しても流動しない架橋された含フッ 素共重合体の成形体を簡便に得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

(C 0 8 F 214/26 216:14)

FΙ